UNIVERSITE DE STRASBOURG FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE SCOLAIRE 1940-1941 N°282

Etude du Dosage volumétrique du Bismuth

THÈSE

19 MAI 18 MAI 1941

présentée et soutenue publiquement le
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

par

Halim Boutros Hanna
Pharmacien

Examinateurs de la Thèse : M. P. CORDIER, Professeur, Président
M. Y. VOLMAR, Professeur
M. Ch. LAPP, Professeur
} Juges

CLERMONT-FERRAND
IMPRIMERIE GÉNÉRALE, DE BUSSAC, 2, COURS SABLON
—
1941

UNIVERSITE DE STRASBOURG FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE SCOLAIRE 1940-1941 N°

Etude du Dosage volumétrique du Bismuth

THÈSE

19 MAI 1941

présentée et soutenue publiquement le
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

par

Halim Boutros Hanna
Pharmacien

Examinateurs de la Thèse : M. P. CORDIER, Professeur, Président
M. Y. VOLMAR, Professeur
M. Ch. LAPP, Professeur
} Juges

CLERMONT-FERRAND
IMPRIMERIE GÉNÉRALE, DE BUSSAC, 2, COURS SABLON
—
1941

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. A. SARTORY, *Doyen*, C. ❋, I. ✪, C. ❀
VOLMAR, *Assesseur*, I. ✪.
MARANDON, *Secrétaire*, ❋ ⚜, ❀, ✪.

DOYEN HONORAIRE

M. JADIN, O. ❋, I. ✪, ❀.

PROFESSEURS

MM.	A. SARTORY, C. ❋, I. ✪, C. ❀.	Bactériologie.
	LAVIALLE, ❋, I. ✪, ❀.....	Botanique
	VOLMAR, I. ✪.....	Chimie organique.
	GUILLAUME, ❋, ⚜, I. ✪, ❀..	Pharmacie galénique.
	LAPP, I. ✪.....	Chimie analytique.
	CORDIER, ✪.....	Pharmacie chimique.
	R. SARTORY, ✪, ❀.....	Matière médicale.

MAITRE DE CONFÉRENCE

M.	DUQUENOIS.....	Toxicologie.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. JADIN, O. ❋, I. ✪, ❀.

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM.	A. SARTORY.....	Hygiène.
	LAVIALLE.....	Hydrologie.
	VOLMAR.....	Chimie minérale.
	GUILLAUME.....	Zoologie
	LAPP.....	Physique
	PRÉLOT.....	Législation et Déontologie.
	CORDIER.....	Chimie biologique.
	R. SARTORY.....	Cryptogamie.
	Mme LALLEMAND, ✪	Pharmacodynamie

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.	COLLARD, ⚜, I. ✪.....	Chimie pharmaceutique.
	Mme LALLEMAND, ✪.....	Chimie et Physique.
	LEDOUX.....	Bactériologie et Parasitologie
	JÆGER.....	Histoire naturelle.

UNIVERSITÉ DE CLERMONT

ECOLE DE PLEIN EXERCICE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

DIRECTEUR

M. J. CASTAIGNE, C. ✻, I. ✆ .... Membre associé national de l'Académie de Médecine.

SECTION DE PHARMACIE

PROFESSEURS

MM. L. BERT, I. ✆	Chimie biologique.
Mme L. BLANQUET, ✻, I. ✆	Physique.
MM. P. FEBVRE, ✆	Pharmacie galénique
J.-B. FOURNIER, I. ✆	Matière médicale.
M. D. GAUTHIER, I. ✆	Chimie.
M. LEVADOUX, O. ✻, I. ✆	Hydrologie.
P. MORNAC, I. ✆	Bactériologie et Hygiène.
R. VAURS, ✆	Zoologie et Parasitologie.

PROFESSEUR SUPPLÉANT

M. G. DASTUGUE ..... Histoire naturelle.

COURS COMPLÉMENTAIRE

MM. P. FEBVRE	Pharmacie chimique.
D. GAUTHIER	Chimie minérale.
LESCŒUR	Toxicologie.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEAU, ✆	Physique.
DORIER, ✆	Chimie biologique.
VERGNE, I. ✆	Micrographie.

SECRÉTAIRE

M. G. CUVIER, I. ✆.

A MON MAITRE ET PRÉSIDENT DE THÈSE :

MONSIEUR LE PROFESSEUR CORDIER

PROFESSEUR DE PHARMACIE CHIMIQUE

Hommage de vive et sincère reconnaissance.

A MES JUGES :

MONSIEUR LE PROFESSEUR Y. VOLMAR

PROFESSEUR DE CHIMIE GÉNÉRALE
MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

MONSIEUR LE PROFESSEUR Ch. LAPP

PROFESSEUR DE CHIMIE ANALYTIQUE ET DE TOXICOLOGIE

Témoignage de mon respect et de ma reconnaissance.

A MES MAITRES
DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE STRASBOURG

Hommage de profonde gratitude.

A LA MEMOIRE DE MON PERE

Dont le souvenir me restera toujours fidèle et dont la vie me sera un exemple.

A MA MERE

En témoignage de ma fidèle affection.

A MON FRERE, LE DOCTEUR WADIH BOUTROS

En témoignage de ma sincère reconnaissance, je dédie ce travail.

A MA BELLE-SŒUR

A MES FRERES

Avec l'expression de ma grande affection.

A TOUTE MA FAMILLE ET A MES AMIS

En gage de ma reconnaissance et de mes souvenirs sincères.

INTRODUCTION

Le dosage du bismuth dans les différents composés chimiques a donné lieu à de nombreux travaux et de multiples méthodes ont été mises au point pour évaluer, soit par des techniques gravimétriques, soit par des procédés volumétriques, la quantité de cet élément contenu dans un médicament chimique.

Les méthodes volumétriques qui ont été proposées sont toutes plus ou moins compliquées et ne présentent généralement pas une grande garantite d'exactitude, le plus souvent il y a avantage à opérer par comparaison pour obtenir des résultats plus satisfaisants. C'est pourquoi, sauf pour la détermination de quantités de bismuth très minimes, pour lesquelles le dosage colorimétrique peut être avantageux, on donne la préférence à la pesée et c'est sur ces procédés gravimétriques que reposent les méthodes officielles de la Pharmacopée.

L. DE KONINCK, *dans son excellent traité de Chimie Analytique, signale qu'il a fait des essais de dosage du bismuth par volumétrie en utilisant le pouvoir réducteur du chlorure stanneux et en dosant le bismuth par le sulfate ferrique et le permanganate de potassium ; il indique que cette méthode ne lui a pas donné de résultats satisfaisants.*

MAHLER, *dans une intéressante étude sur les combinaisons de l'hydroxyde de bismuth avec les acides thioglycolique et thiolactique a utilisé, pour le dosage du bismuth, une méthode rappelant par son principe celle signalée par* DE KONINCK, *méthode qui avait été reprise et étudiée par différents auteurs et en particulier mise au point par* KUBINA et PLICHTA : *elle consiste en la réduction du sel de bismuth par l'aluminium en milieu alcalin et dosage du bismuth par dissolution dans le chlorure ou le sulfate ferrique avec appréciation du sel ferreux formé par manganimétrie.*

Nous nous sommes proposé, sur les conseils de Monsieur le Professeur CORDIER, *d'étudier la sensibilité de cette méthode volumétrique et d'examiner son application à l'analyse de certains sels de bismuth : sous-nitrate, carbonate et sous-gallate ; nous avons effectué comparativement la réduction par différents réactifs, Zn, Al, formol, hypophosphite de sodium, et précisé les meilleures conditions d'emploi de ceux-ci après action du sulfate ferrique sur le bismuth réduit.*

Ce travail se divise de la façon suivante :

1er CHAPITRE : *Bibliographie sommaire sur les principales méthodes de dosage du bismuth par gravimétrie et volumétrie.*

2e CHAPITRE : *Étude personnelle du dosage du bismuth dans le sous-nitrate de bismuth lourd, en employant comme réducteurs :*

a) *Le formol en milieu alcalin.*
b) *Le zinc en milieu alcalin.*
c) *L'aluminium en milieu alcalin.*
d) *Le zinc en milieu acide.*
e) *L'hypophosphite de sodium en milieu acide.*

3e CHAPITRE : *Etude du carbonate de bismuth.*

4e CHAPITRE : *Etude du sous-gallate de bismuth.*

CONCLUSIONS.

Avant d'aborder l'exposé de notre travail, il nous est agréable d'exprimer à Monsieur CORDIER, *Professeur de Pharmacie Chimique à la Faculté de Pharmacie de l'Université de Strasbourg, notre respectueuse gratitude et nos sentiments très reconnaissants pour son accueil bienveillant et pour les conseils éclairés qu'il nous a sans cesse prodigués au cours de l'exécution de notre thèse.*

A Messieurs les Professeurs VOLMAR *et* LAPP, *qui ont bien voulu accepter de faire partie de notre jury de thèse, nous adressons nos très sincères et respectueux remerciements.*

CHAPITRE Ier

MÉTHODES PRINCIPALES DE DOSAGE DU BISMUTH PAR GRAVIMÉTRIE ET VOLUMÉTRIE

1°. — Par Gravimétrie.

Nombreuses sont les méthodes de dosage du bismuth qui ont été préconisées par gravimétrie.

A l'état d'oxyde :

Il existe plusieurs moyens d'obtenir le bismuth à l'état d'oxyde Bi^2O^3 pour le doser sous cette forme ; ces moyens diffèrent selon l'état de la substance et la nature de la solution.

Par calcination directe :

C'est le procédé utilisé et indiqué par la Pharmacopée pour l'hydrate, le carbonate et les nitrates bismuthiques lorsqu'ils ne sont pas accompagnés de matières fixes ou réductrices, une calcination au rouge sombre donne l'oxyde Bi^2O^3; le Codex indique que la décomposition de l'azotate basique est complète à 425° ainsi que celle du carbonate.

A haute température, l'oxyde fond et attaque la porcelaine ; il est préférable d'opérer dans un creuset en quartz ; si le produit est recueilli sur un filtre, on l'en détache autant que possible, le filtre est incinéré d'abord et le produit contenant du bismuth est traité par un peu d'acide nitrique, ou en chasse l'excès par évaporation, on ajoute le précipité et on calcine le tout. On pèse l'oxyde obtenu.

Pour les sels organiques, tels que le sous-gallate ou le salicylate, une première calcination laisse un résidu fixe pouvant contenir des traces de Bi réduit ; il est humecté d'acide azotique et calciné à nouveau, l'opération étant recommencée de façon à réoxyder complètement le bismuth.

Par transformation en carbonate et calcination :

La solution moyennement concentrée est traitée par du carbonate d'ammoniaque en léger excès, on laisse en contact pendant quelque temps au bain-marie, puis on filtre. Le précipité, lavé à l'eau et desséché, est ensuite calciné. Le procédé n'est pas applicable en présence de chlorure ou de sulfate qui donnerait des sels basiques.

Dans certains cas, par exemple comme cela est indiqué à la Pharmacopée pour l'iodobismuthate de quinine lorsque le sel de bismuth contient des substances précipitables par le carbonate d'ammoniaque, on peut avantageusement mettre à profit la propriété du bismuth de former facilement un émétique soluble ; dans le cas particulier de l'iodobismuthate de quinine, on mélange le produit avec une solution alcaline de tartrate, la quinine est éliminée par filtration et on précipite dans la solution le bismuth par addition de carbonate d'ammoniaque qui, après lavage, est recueilli, séché et calciné.

Par l'acide sulfhydrique :

La solution ne contenant pas d'acide nitrique en excès et privée au besoin de cet excès par évaporation est diluée ; on ajoute assez d'acide acétique (1) pour éviter la précipitation de sel basique et on traite à chaud par un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation. On peut également précipiter préalablement le bismuth à l'état d'oxychlorure, recueillir le précipité, le laver, puis le dissoudre au moyen d'acide chlorhydrique dilué avant de faire réagir l'acide sulfhydrique.

Le précipité de sulfure est recueilli sur un filtre taré, on le lave et on le pèse après dessication à 100°. Il faut éviter une dessication prolongée, le sulfure de bismuth pouvant s'oxyder à la longue.

Ce procédé est peu recommandable.

On peut aussi réduire ce sulfure obtenu par le cyanure de potassium et peser le métal (2). Pour effectuer cette réduction, on détache le précipité du filtre, on incinère celui-ci et le tout

est fondu dans un creuset en porcelaine avec environ cinq fois son poids de cyanure ; la fusion doit être assez prolongée et se faire à haute température, la masse est reprise par l'eau, le bismuth en globules est lavé rapidement, d'abord à l'eau, puis à l'alcool, on dessèche et on pèse.

Ce mode de dosage laisse à désirer, il peut rester un enduit de métal sur la paroi du creuset ; on peut cependant tarer le creuset avant et après l'opération et tenir compte de la perte de poids subie.

En général, on préfère n'employer la précipitation à l'état de sulfure que comme moyen de séparation et, pour le dosage, on redissout le sulfure dans l'acide nitrique afin d'appliquer un autre procédé.

Par précipitation à l'état d'oxychlorure (3) :

La solution bismuthique est neutralisée par de l'ammoniaque jusqu'à commencement de précipitation, si elle contient le bismuth à l'état de chlorure, on la verse dans une grande quantité d'eau, si elle est nitrique ou sulfurique, on remplace l'eau par une solution de chlorure d'ammonium. Le bismuth est précipité sous forme d'oxychlorure, après repos on s'assure que le liquide clair surnageant ne se trouble plus par addition d'eau et d'une goutte de chlorure d'ammonium, le précipité est recueilli, lavé, desséché et fondu avec du cyanure de potassium, le bismuth réduit est pesé.

Le procédé est également critiquable, l'oxychlorure est plus ou moins décomposé par lavage et le produit ne répond pas à une formule déterminée ; on ne peut songer à le peser. Quant à la réduction, elle laisse à désirer.

Ce procédé est plutôt un moyen de séparation.

Par transformation en nitrate basique (4) :

La solution contenant le bismuth à l'état de nitrate et exempte d'acides autres que l'acide nitrique ou l'acide acétique est évaporée à peu près à siccité, le résidu est repris par de l'eau que l'on chasse ensuite par une nouvelle évaporation et ainsi de suite à deux ou trois reprises jusqu'à élimination complète de l'acide nitrique. Le résidu est repris par une solution à 2 pour 1.000 de nitrate d'ammonium, on recueille sur un filtre le nitrate basique et on le lave avec la même solution. Après dessication, on le calcine pour le transformer en oxyde.

Le sous-nitrate de bismuth entraîne facilement les métaux ayant, comme le bismuth, quelque tendance à former des sels basiques, tels que le fer, le mercure, le cuivre.

Par l'ammoniaque et l'eau oxygénée (5) :

La solution nitrique de bismuth est versée goutte à goutte dans un excès de solution ammoniacale concentrée additionnée d'un volume égal d'eau oxygénée à 3%, le précipité recueilli, lavé à l'eau froide, est transformé en oxyde par calcination.

A l'état de phosphate (6) :

La solution bismuthique exempte de chlorure et faiblement acide est portée à l'ébullition et additionnée d'un excès d'acide phosphorique à 25 pour 100. On agite vivement, on laisse reposer pendant quelques minutes et on filtre à chaud sur un creuset de Gooch.

Le phosphate de bismuth PO^4Bi est lavé avec une solution à 3 pour 100 de nitrate d'ammonium, desséché, calciné modérément et pesé.

A l'état d'arséniate (7) :

La solution nitrique est neutralisée par l'ammoniaque, puis additionnée d'acide arsénique ou d'arséniate alcalin et finalement d'une assez grande quantité d'eau ; le précipité est recueilli sur un filtre taré, lavé à l'eau et pesé après dessication à 120° ; il répond à la formule $AsO^4Bi\ 1/2\ OH^2$.

On peut aussi opérer par calcination ; après avoir détaché autant que possible le précipité du filtre, on incinère celui-ci en évitant soigneusement la réduction, l'arséniate étant, contrairement au phosphate, aisément réductible, on mouille les cendres avec quelques gouttes d'acide azotique concentré, que l'on chasse ensuite par évaporation, on ajoute le précipité et on calcine.

L'arséniate est anhydre et répond à la formule AsO^4Bi ; ce procédé est moins bon que celui utilisant le phosphate.

A l'état de chromate (8) :

La solution de nitrate de bismuth est évaporée de façon à chasser l'excès d'acide et on la traite par un léger excès de solution de chromate de potassium. Le précipité orangé dense

est recueilli sur un filtre taré et lavé à l'eau froide. On le pèse après dessication à 120°. Il répond à la constitution Bi^2O^3, 2 $Cr\ O^3$.

Ce procédé est très délicat, le produit obtenu pouvant avoir une constitution différente selon le mode opératoire.

Par réduction par le formol (9) :

La solution bismuthique faiblement acide est additionnée de formol, puis d'un grand excès d'alcali et chauffée au bain-marie jusqu'à ce que le liquide surnageant le bismuth précipité soit parfaitement limpide. On ajoute à nouveau du formol et de l'alcali et on chauffe doucement à feu nu. On lave d'abord par décantation à l'eau chaude contenant un peu de formol, finalement on recueille le bismuth sur filtre taré et on le pèse après dessication à 105° ou après transformation en oxyde.

Résultats un peu forts par suite d'entraînement d'alcali (10).

Ce procédé peut être employé comme moyen de séparation ; dans ce cas, le précipité est, par exemple, dissous au moyen d'acide nitrique et le bismuth dosé dans cette solution par le carbonate d'ammonium.

Par l'acide hypophosphoreux :

On ajoute à la solution bismuthique assez concentrée, exempte d'acide nitrique, une très petite quantité d'acide, on additionne d'un excès d'acide hypophosphoreux et on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le liquide surnageant le métal précipité soit parfaitement limpide et qu'une nouvelle addition du réactif ne produise plus aucune modification. Le bismuth est recueilli sur filtre taré ou sur creuset de Gooch et pesé après dessication à 105°.

Plusieurs techniques de réduction des sels de bismuth avec précipitation à l'état métallique ont été indiquées au moyen de différents réducteurs, tels que le formol, l'hydrogène, le magnésium, et ont été étudiées (11).

La précipitation du bismuth par le formol en milieu alcalin donne des résultats trop élevés, le bismuth contenant un peu d'oxyde. Avec la glycérine, les résultats sont meilleurs, l'hydrogène donne également de bons résultats, l'utilisation de la technique indiquée par Stroeker et Herrmann avec emploi du magnésium nécessite l'addition de sel de seignette comme tampon de l'acidité minérale.

Plusieurs méthodes ont été indiquées qui ont pour principe d'engager le bismuth dans une combinaison complexe insoluble.

Les plus connues sont celles que donnent les composés halogènes, chlorures ou iodures avec les bases organiques et en particulier avec les alcaloïdes, exemple la quinine ; ces corps sont colorés ; on utilise surtout ces réactions pour la recherche et pour certains dosages colorimétriques pour les faibles quantités de bismuth. Nous en dirons quelques mots dans les dosages volumétriques.

Signalons une méthode pondérale indiquée par Mahr (12) et basée sur la formation d'un complexe, chromisulfocyanure, obtenu lorsqu'on additionne une solution nitrique de bismuth d'une solution de chromisulfocyanure de potassium $[Cr(SCr)^6]K^3$, le précipité de couleur rouge brique a pour constitution $[Cr(SCr)^6]Bi$; on peut le recueillir, le laver et le sécher à l'étuve à 120-130°.

Enfin, différents procédés électrolytiques ont été indiqués pour doser le bismuth, en milieu nitrique, sulfurique, oxalique, ils sont décrits dans le Traité de Chimie analytique de L.-L. de Koninck.

2° Par titrimétrie.

Il n'existe pas de bon procédé simple pour le dosage titrimétrique du bismuth, la plupart de ceux qui ont été indiqués sont indirects, c'est-à-dire basés sur la précipitation du bismuth sous forme d'un composé bien défini et le dosage de ce composé.

En raison de la tendance toute particulière que possède le bismuth à donner des sels basiques, de composition variant aisément sous l'action de l'eau et des acides, l'obtention de composés parfaitement définis est très malaisée. C'est en cela que réside la difficulté de trouver des procédés donnant des résultats constants et sûrs.

En général, pour la détermination expérimentale du titre des liqueurs employées ou pour le titrage par comparaison, on utilise des solutions types obtenues soit par dissolution du bismuth dans l'acide nitrique, soit par dissolution d'oxyde de bismuth dans l'acide nitrique ou un autre acide. Il est préférable de préparer l'oxyde de bismuth par calcination du nitrate basique pur.

On peut également employer directement le sous-nitrate dont on connaît exactement la teneur en oxyde.

Signalons les principales méthodes utilisées :

Par le chromate (13) :

L'addition de solution de bichromate à une solution de nitrate de bismuth donne naissance à du bichromate de bismuth et à l'acide azotique :

$$2\ (NO^3)^3\ Bi + Cr^2O^7K^2 + 2\ OH^2 = Cr^2O^7\ (BiO)^2 + 2\ NO^3K + 4\ NO^3H$$

Le bichromate de bismuth étant quelque peu soluble dans l'acide, il en résulte que même si l'on fait abstraction de l'acidité de la liqueur primitive indispensable pour éviter le dépôt de sel basique, la précipitation du bismuth est nécessairement incomplète.

Il n'en est pas de même si l'on remplace le dichromate potassique par le chromate ; il se produit également de l'acide :

$$2\ (NO^3)^3\ Bi + 2\ CrO^4K^2 + H^2O = Cr^2O^7\ (BiO)^2 + 4\ NO^3K + 2\ NO^3H$$

si l'on emploie un excès de réactif l'acide est neutralisé avec production de bichromate

$$2\ NO^3H + 2\ CrO^4K^2 = 2\ NO^3K + Cr^2O^7K^2 + OH^2$$

Dans ces conditions, la précipitation est complète et c'est ainsi qu'il faut opérer.

Pour doser le bismuth, on peut recueillir le précipité, le laver à froid et le doser comme chromate, par exemple, avec un sel ferreux, mais on préfère opérer par reste, c'est-à-dire précipiter par un excès de liqueur de chromate et déterminer cet excès, le mieux par iodométrie immédiate.

Sous la forme primitive (14), le procédé consistait à titrer directement par une liqueur de chromate ou de dichromate potassique, le terme étant décelé par un essai à la touche avec du nitrate argentique qui donne un précipité rouge de chromate d'argent. Ce procédé est moins exact.

Par l'iodate (15) :

Le procédé primitif consiste à neutraliser la solution nitrique par du carbonate de sodium jusqu'à production d'un précipité,

on le redissout dans de l'acide acétique et on précipite le bismuth par une liqueur titrée d'acide iodique dont on détermine l'excès par iodométrie.

D'après les auteurs, le précipité serait de l'iodate neutre $Bi(IO^3)^3$, mais l'expérience démontre que la précipitation est incomplète et que les résultats sont trop faibles.

Moser (16) opère différemment ; la solution nitrique très peu acide, introduite dans un ballon jaugé, est additionnée d'iodate de potassium en excès, le volume est complété par de l'eau et, dans une partie aliquote du liquide filtré, l'excès d'iodate est dosé iodométriquement par l'hyposulfite de sodium.

La précipitation du bismuth est bien complète, mais le précipité est surtout de l'iodate basique $(IO^3)^2 Bi(OH)$ dont la composition est un peu variable.

Par l'oxalate (17) :

En solution nitrique, modérément acide, l'acide oxalique produit un précipité d'oxalate normal $Bi^2(C^2O^4)^3, OH^2$; on obtient aussi par l'oxalate potassique, en milieu acétique (18), un précipité d'oxalate double $KBi(C^2O^4)^2, OH^2$.

Le dosage par l'oxalate constitue, comme les précédents, un titrage par reste et se fait au moyen du permanganate de potassium.

Pour effectuer le dosage, on ajoute à la solution de nitrate bismuthique une forte proportion d'acide acétique, puis de l'oxalate potassique titré en excès. On chauffe modérément, on laisse reposer, filtre et détermine l'excès d'oxalate au moyen du permanganate.

Par le phosphate (19) :

Le bismuth est précipité de la solution nitrique très faiblement acide, par un excès de phosphate alcalin titré et on détermine cet excès par titrimétrie au moyen de l'acétate d'urane ou par tout autre procédé classique.

Par l'arséniate (20) :

Procédé analogue au précédent ; le bismuth est précipité à l'état d'arséniate $Bi\,AsO^4$, en l'absence de chlorure, par un excès de liqueur titrée d'arséniate disodique ; on filtre et dose dans le filtrat l'excès d'arséniate. La précipitation du bismuth est complète.

Par l'oxychlorure (21):

La solution exempte de toute trace de composé chloré est traitée par un volume mesuré de solution titrée de chlorure de sodium. Dans une partie aliquote du filtrat séparé du précipité d'oxychlorure, on détermine le chlore par le nitrate d'argent en excès et le sulfocyanate d'ammoniaque en retour, avec de l'alun de fer comme indicateur.

Ce procédé est douteux.

Par le molybdate d'ammoniaque (22):

Le bismuth est précipité à l'état de molybdate et on détermine le molybdène dans le produit obtenu par dissolution dans de l'acide sulfurique 10N, réduction par le zinc et réoxydation par une liqueur de permanganate de potassium.

Ce procédé donne des résultats trop faibles.

Par le sulfure (23):

Ce procédé, employé pour d'autres métaux, consiste à traiter le sulfure par une solution acide de sulfate ferrique et à doser le sel ferreux formé

$$Bi^2S^3 + 3\,Fe^2(SO^4)^3 = Bi^2(SO^4)^3 + 3\,Fe^2(SO^4)^2 + 3\,S$$

Cette méthode donne des résultats trop forts, sans doute en raison de l'action réductrice du soufre.

Par l'acide bismuthique (24):

La solution bismuthique est additionnée de potasse en excès, on traite à chaud par un courant de chlore jusqu'à transformation du précipité d'hydrate bismuthique, blanc, en acide métabismuthique rouge ou plutôt en bismuthate potassique. On le traite par un excès mesuré de solution alcaline d'arsénite et on chauffe jusqu'à décoloration indiquant la réduction complète

$$2\,BiO^3H + 2\,As\,O^3\,Na^3 = Bi^2O^3 + 2\,As\,O^4\,Na^3 + H^2O$$

On détermine l'excès d'arsénite par le permanganate de potassium en milieu sulfurique.

Le procédé est douteux par suite de la difficulté d'obtenir un produit de composition bien définie (25).

Beaucoup d'autres méthodes ont été indiquées pour doser la plupart du temps de très faibles quantités de bismuth.

On a indiqué récemment un procédé (26) basé sur le précipité du bismuth à l'état de complexe par l'hyposulfite de sodium en milieu nitrique neutralisé en présence de rouge de méthyle, le produit a la composition $[Bi(S^2O^3)^3]K^3$, on l'isole et le décompose à froid en présence de phénolphtaléine par une solution titrée de potasse jusqu'à virage.

$$2\,[Bi(S^2O^3)^3]K^3 + 5\,KOH + 5\,NO^3K \longrightarrow$$
$$BiONO^3 + Bi\,O^2H + 6\,S^2O^3K^2 + 2\,OH^2$$

2,5 mol. de KOH correspondent à 1 Bi.

Une méthode permettant de doser de petites quantités de bismuth a été signalée (27) reposant sur le principe suivant et pouvant être appliquée à des préparations pharmaceutiques contenant du bismuth ; après minéralisation, les cendres sont traitées par une solution d'acide azotique, on ajoute de l'iodure de potassium, l'iodure de bismuth formé est hydrolysé par chauffage en oxyiodure Bi O I qui, traité par la potasse, donne :

$$2\,Bi\,O\,I + 2\,KOH = 2\,K\,I + Bi^2O^3 + OH^2$$

L'iodure de potassium est titré par la méthode de Winkler (28), déplacement de l'iode par le brome, dont l'excès est éliminé par une solution de phénol, l'iode est titré par l'hyposulfite.

6 I correspondent à 1 Bi.

Ce dosage rapide permet d'opérer sur des quantités de l'ordre de 0,10 à 5 mg.

Enfin, nous devons signaler qu'on a proposé, pour caractériser et doser le bismuth, les réactions que fournissent ses composés halogénés, en particulier l'iodure et le chlorure avec les bases organiques et les alcaloïdes; une des plus connues est la combinaison avec la quinine de coloration rouge.

Deniges (29) utilise comme réaction microchimique la formation d'un chlorobismuthate d'hexaméthylènetétramine.

A. Girard et E. Fourneau (30) se sont adressés à des bases de synthèse et ont choisi l'hydrate de tétracétylammonium dont l'iodobismuthate présente une coloration caractéristique rouge intense.

L'orthoxyquinoléine produit avec l'iodure de potassium et de bismuth un composé insoluble, dont la formation correspond à une sensibilité de 1 pour 1 million (31) et peut conduire à un dosage volumétrique (32).

En solution ammoniacale, la diméthylglyoxime donne à

l'ébullition avec les sels de bismuth un précipité ou une coloration jaune intense (33).

Enfin, on a également mis à profit, pour le dosage colorimétrique, la production d'iodobismuthates alcalins de coloration jaune.

Nous avons déjà dit, au cours de notre introduction, que L. DE KONINCK signale dans son Traité de Chimie analytique qu'il a essayé de doser le bismuth volumétriquement après réduction par le chlorure stanneux et traitement par le sulfate ferrique, la quantité de sel ferreux formé étant appréciée par manganimétrie ; ces essais ne lui ont pas donné de résultats satisfaisants.

Cette méthode, déjà utilisée par certains auteurs et étudiée depuis par d'autres, a été utilisée par MAHLER au cours de son étude sur les combinaisons de l'hydroxyde de bismuth avec les acides thioglycoliques et thiolactiques. Nous allons exposer dans le deuxième chapitre le principe détaillé de cette méthode et les essais personnels que nous avons réalisés.

CHAPITRE II

ESSAIS PERSONNELS EFFECTUÉS SUR LE DOSAGE DU BISMUTH PAR VOLUMÉTRIE DANS LE SOUS-NITRATE DE BISMUTH LOURD.

A. Kustenacker et F. Werner ont essayé en premier lieu de réduire le sel de bismuth par le formol ou le chlorure stanneux, le bismuth formé est dissous dans du perchlorure de fer et le sel ferreux formé est titré avec une solution de permanganate de potassium N.

Les résultats obtenus par cette méthode sont trop faibles.

Le procédé a été repris par J. Hanus et A. Gileck. Ils ont utilisé comme agent de réduction du sel de bismuth l'aluminium en milieu sodique ou potassique, ils emploient une quantité d'aluminium d'environ 0 gr. 10 pour 0 gr. 20 de bismuth, le métal est obtenu finement divisé, il est dissous dans une solution chlorhydrique de perchlorure de fer ; ils ont trouvé que les quantités de soude caustique ou de potasse et du sel de fer ont une influence assez grande sur le résultat.

Si on utilise trop de soude caustique, l'aluminium ne se dissout qu'après chauffage à l'ébullition, une quantité trop grande a pour effet de rendre le bismuth réduit difficilement attaquable par le perchlorure de fer.

Un grand excès de sel de fer nuit à la netteté de la fin de la filtration, un trop petit excès détermine une dissolution lente et difficile du bismuth réduit.

Les auteurs ont proposé les proportions suivantes :

Bismuth.....	0 gr. 25
Aluminium.....	0 gr. 10
Potasse 3 N.....	40 cc.
Sel de $FeCl^3$	15 cc.

On laisse en repos 20 minutes, on ajoute un peu d'eau, on porte à l'ébullition 4 minutes.

Le sel ferreux est titré par manganimétrie.

Kubina et Plichta (34) ont modifié la méthode, le bismuth réduit formé par réduction du sel par l'aluminium en milieu alcalin, est isolé par filtration et on ajoute le perchlorure de fer, on titre avec une solution de permanganate de potassium N/10.

Mahler (35) a repris cette technique et après l'avoir étudiée soigneusement, a remplacé le perchlorure de fer par le sulfate ferrique, comme dans la méthode de Bertrand, pour le dosage des sucres réducteurs.

Cette méthode, qu'il a employée pour le dosage du bismuth dans les combinaisons de l'hydroxyde de bismuth avec les acides thioglycolique et thiolactique, lui a donné des résultats très satisfaisants.

Nous nous sommes proposé d'étudier et d'appliquer cette méthode au dosage du bismuth dans certains sels, et en particulier dans le sous-nitrate de bismuth, le carbonate de bismuth et le sous-gallate de bismuth.

Le premier stade de la réaction consiste à réduire le sel de bismuth; cette réduction qui, nous l'avons vu, a été étudiée par différents auteurs, peut être réalisée par des réactifs très variés, nous avons examiné précisément l'influence du réducteur et étudié les réactifs suivants :

a) le formol en milieu alcalin,

b) le zinc en milieu alcalin,

c) l'aluminium en milieu alcalin,

d) le zinc en milieu acide,

e) l'hypophosphite de sodium en milieu légèrement acide.

Le sel étant réduit, le bismuth formé est isolé par filtration. Nous avons utilisé, à cet effet, comme il est d'usage pour la

technique de BERTRAND pour recueillir l'oxyde cuivreux, le filtre en verre Iena poreux G4.

Le deuxième stade de la réaction repose sur le traitement du bismuth par un sel ferrique. Comme MAHLER l'a indiqué, nous avons utilisé le sulfate ferrique dont l'emploi est beaucoup plus avantageux au point de vue de la manganimétrie que le perchlorure de fer.

Le bismuth se dissout peu à peu dans le réactif, d'autant plus rapidement qu'il est plus finement divisé et que la réaction de réduction a eu lieu à une température modérée et dans un milieu convenable. Une partie du sulfate ferrique se trouve réduite quantitativement par le bismuth qui passe à l'état de sulfate et le sulfate ferreux formé peut être dosé par une solution de permanganate de potassium N/10 ou environ N/10.

La réaction peut être interprétée par l'équation suivante :

$$3\,(SO^4)^3\,Fe^2 + 2\,Bi = (SO^4)^3\,Bi^2 + 6\,SO^4Fe$$

ou plus schématiquement :

$$3\,Fe^2O^3 + 2\,Bi = 6\,FeO + Bi^2O^3$$

ou encore :

$$Bi + 3\,Fe^{+++} = 3\,Fe^{++} + Bi^{+++}$$

c'est-à-dire que 2 Bi correspondent à 6 Fe

Bi correspond à 3 Fe

Si nous utilisons une solution de permanganate de potassium N/10 (c'est-à-dire contenant 1/50 de MnO^4K par litre) pour réoxyder le sel ferreux formé, d'après l'équation schématique qui traduit cette oxydation : $2\,FeO + O = Fe^2O^3$.

Nous voyons que :

1.000 cc. de sol. de MnO^4K N/10 correspondent à $\frac{Fe,}{10}$ soit à $\frac{Bi}{30}$, c'est-à-dire : $\frac{209}{30} = 6{,}97$.

1 cc. de sol. MnO^4K N/10 *correspond donc à* 0,00697 *Bi.*

En résumé, les différentes étapes de la technique sont les suivantes :

1° Réduction du sel de bismuth par un réactif approprié (formol en milieu alcalin, ou métal : zinc, aluminium en milieu

alcalin, ou zinc en milieu acide, hypophosphite de sodium en milieu faiblement acide).

2° Isolement du bismuth par filtration, lavage avec de l'eau distillée bouillie jusqu'à élimination de toute trace de réducteur.

3° Dissolution du bismuth dans un excès de solution de sulfate ferrique.

4° Dosage du sel ferreux formé par addition de solution de permanganate de potassium N/10 ou environ N/10 soigneusement titré.

Après correction, si la solution n'est pas rigoureusement N/10, on obtient le nombre exact de cm^3 de solution de permanganate N/10 = n; la quantité de bismuth est égale à n × 0,00697.

Réactifs de titration employés :

1° Solution de permanganate de potassium :

— Permanganate de potassium ..... 3,4 gr.
— Eau q.s.p..... 1.000 cc.

Cette solution a été titrée de la façon suivante, au moyen de l'oxalate d'ammoniaque.

Etant donné que le poids moléculaire de l'oxalate d'ammoniaque est $CO^2NH^4 — CO^2NH^4 + OH^2 = 142,1$,

1.000 cc. de sel de MnO^4K rigoureusement N/10 correspondent à : $\frac{142,1}{20} = 7,105$ d'oxalate,

c'est-à-dire que 20 cc. = 0 g. 1421.

Pour vérifier notre liqueur, nous avons préparé une solution N/10 d'oxalate d'ammoniaque :

— Oxalate d'ammoniaque..... 1 gr. 421
— Eau, q.s.p..... 200 cc.

20 cc. de cette solution doivent être oxydés par 20 cc. de solution de MnO^4K N/10. On prend 20 cc. de cette solution, on ajoute 50 cc. d'eau et 2 cc. d'acide sulfurique concentré. On porte au voisinage de l'ébullition et ajoute la solution de permanganate placée dans une burette, goutte à goutte, jusqu'à coloration rose.

Soit N cc trouvés, ils correspondent à 20 cc de solution rigoureusement N/10. Ainsi, dans notre essai, nous trouvons

19,6 ; donc, 19,6 de solution environ N/10 correspondent à 20 cc. de solution rigoureusement N/10.

Dans tous nos essais, nous avons transformé immédiatement le nombre de cm^3 trouvés au moyen de notre liqueur en cm^3 de permanganate exactement N/10. Ce sont ces chiffres corrigés qui figurent dans nos tableaux plus loin.

2° Solution de sulfate ferrique :

Nous avons utilisé la solution courante employée dans la technique classique de BERTRAND :

— Sulfate ferrique.....	50 gr.
— Acide sulfurique.....	200 gr.
— Eau distillée, q.s.p.....	1.000 cc.

La dissolution du bismuth étant assez lente, nous nous sommes toujours arrangé en opérant par décantation, même au cours des lavages successifs, pour ne faire passer que le moins possible de bismuth sur le filtre ; après dernier lavage, le sulfate ferrique est introduit dans la fiole qui contient le bismuth réduit en grand excès (50 cc.), on agite constamment jusqu'à complète dissolution, ce qui demande selon le procédé de réduction 10 à 15 minutes, les dernières traces de bismuth sont dissoutes par agitation sur le filtre avec une fine baguette de verre.

Si nous insistons, dès maintenant, sur ces détails, c'est qu'ils nous ont paru très importants ; dans tous ces dosages, il faut que le bismuth réduit soit très fin et il faut s'assurer qu'aucune particule ne reste sur le filtre ; avec les quantités de sel que nous avons expérimentées et qui ont été généralement de l'ordre de 0 gr. 20, nous avons constaté qu'il fallait utiliser un grand excès de solution ferrique environ 50 cc. ; nous avons, du reste, vérifié la disparition complète du bismuth, en traitant ultérieurement le filtre par l'acide azotique et en recherchant le bismuth par la méthode très sensible de transformation en iodobismuthate de quinine, après dilution et addition d'iodure de potassium et de sel de quinine. C'est, du reste, également cette réaction que nous avons utilisée pour nous assurer de l'élimination complète du bismuth de la solution primitive après action du réducteur et filtration du bismuth.

Nous allons maintenant passer en revue les résultats que nous avons obtenus sur le sous-nitrate de bismuth avec l'emploi de différents réducteurs.

1° Emploi comme réducteur du formol en milieu alcalin.

Le sous-nitrate de bismuth expérimenté a été la forme dite lourde. Nous avons opéré toujours sur le même échantillon, moyen dont nous avons dosé le bismuth par calcination selon le procédé de la Pharmacopée.

Nous avons trouvé en Bi^2O^3 pour 100 = 79,89.

Soit en Bi pour 100 = 71,6.

Le sel de bismuth a été pesé soigneusement dans une fiole conique tarée ; nous avons opéré toujours exactement sur 0 gr. 20.

Le tableau qui fait suite résume les diverses opérations, la réduction est opérée par le formol en milieu alcalin au bain-marie, il faut un contact assez long pour obtenir une réduction totale, nous avons vérifié, au cours de nombreux essais, la disparition partielle ou totale du bismuth sur le liquide filtré en effectuant la réaction à l'iodobismuthate de quinine ; il faut prolonger le chauffage avec un excès de formol et une quantité d'alcali suffisante environ pendant une heure.

Cette méthode ne nous paraît pas avantageuse ; en effet, on obtient souvent, si le chauffage est trop accentué, une coloration de la liqueur surnageante provenant de la formation de bismuth colloïdal qui passe à travers le filtre Iéna.

Les résultats trouvés sont entachés d'une erreur assez grande par défaut d'environ 2 pour 100 par rapport au dosage par calcination.

Nous nous sommes demandés si la réduction ne serait pas meilleure en opérant non plus sur le sel de bismuth insoluble, mais sur une forme solubilisée, nous avons essayé l'action du formol sur le sel de bismuth transformé préalablement en émétique par addition de sel de seignette : à cet effet, après addition d'alcali, nous ajoutons une solution concentrée de tartrate de potassium et de sodium (au 1/5), jusqu'à dissolution totale du sel de bismuth, les résultats obtenus sont meilleurs qu'avec le procédé précédent, mais encore entachés d'erreur par défaut supérieure à 1,5 pour 100 par rapport au dosage par calcination.

RÉSULTATS

Réduction par le formol en milieu alcalin

Poids de s/nitrate de Bi	Alcali (Na) à 10%	Réducteur (formol)	Eau	Volume de MnO^4K N/10	Bi%
0 g. 20	2 cc.	2 cc.	20 cc.	19,3 cc.	67,26%
0 g. 20	3 cc.	3 cc.	20 cc.	19,9 cc.	69,35%
0 g. 20	5 cc.	5 cc.	20 cc.	20,1 cc.	70,05%

Poids de s/nitrate de Bi	Alcali (Na) à 10%	Solution de tartrate de Na et de K	Réducteur (formol)	Eau	Volume de MnO^4K N/10	Bi%
0 g. 20	3 cc.	q.s.p. dissoudre	3 cc.	20	20 cc.	69,7%
0 g. 20	5 cc.	q.s.p. dissoudre	5 cc.	20	20 ,2 cc.	70,397%

Les derniers chiffres de chaque tableau correspondent aux meilleurs essais, nous n'avons pas obtenu de résultats supérieurs en augmentant la concentration en alcali ou en réducteur.

2° Réduction par le zinc en milieu alcalin.

Nous avons étudié l'action du zinc en milieu alcalin.

La réduction a été effectuée en milieu aqueux sur 0 gr. 20 de sous-nitrate de bismuth, nous avons utilisé la soude à 10 pour 100 comme agent alcalin, l'opération est effectuée au bain-marie, elle est assez lente et doit être prolongée pendant deux heures.

Nous avons fait plusieurs déterminations en variant la concen-

tration alcaline et la quantité de métal réducteur qui doit être d'environ 2 gr. pour 0 gr. 20 de sel de bismuth.

Après réduction, le mélange de bismuth et d'excès de zinc est isolé par filtration, on décante pour la plus grande partie en suivant les prescriptions signalées plus haut ; on élimine le zinc restant par traitement avec de l'acide chlorhydrique dilué et tiède. Nous avons naturellement vérifié l'élimination totale du bismuth par la réaction à l'iodobismuthate de quinine.

Cette méthode, comme la précédente, nous a donné des résultats plus faibles que la méthode par calcination avec sensiblement les mêmes erreurs par défaut que la technique au formol.

L'emploi de tartrate pour dissoudre le sous-nitrate comme précédemment diminue l'erreur qui est toujours supérieure à 1,5 pour 100 par rapport à la méthode par calcination.

RÉSULTATS

Réduction par le zinc en milieu alcalin

Poids de s/nitrate de Bi	Alcali (Na) à 10%	Réducteur (Zn)	Volume de MnO^4K N/10	Bi%
0 g. 20	10 cc.	0 g. 40	16 cc.	55,76%
0 g. 20	15 cc.	0, g 80	19,5 cc.	67,95%
0 g. 20	15 cc.	1 g.	19,8 cc.	69,003%
0 g. 20	20 cc.	1 g.	19,2 cc.	66,91%
0 g. 20	10 cc.	2 g.	20,1 cc	70,05%

Poids de s/nitrate de Bi	Alcali (Na) à 10%	Solution de tartrate de Na et de K	Réducteur (Zn)	Volume de MnO^4K N%10	Bi%
0 g. 20	10 cc.	q.s.p. dissoudre	1 g.	19,1 cc.	66,56%
0 g. 20	10 cc.	q.s.p. dissoudre	2 gr.	20,2 cc.	70,397%

3° Réduction par l'aluminium en milieu alcalin.

Nous avons appliqué la méthode de réduction à l'aluminium dont nous avons décrit le détail plus haut, nous avons tenu compte des observations signalées par les auteurs précédents et après de nombreux essais, nous avons adopté la marche suivante un peu différente de celle déjà indiquée :

Le sous-nitrate de bismuth pesé dans une fiole conique tarée (0 gr. 20), est mis en contact avec une solution de soude à 10 pour 100 en présence d'aluminium : les meilleures conditions, d'après le tableau ci-dessous, sont pour 0 gr. 20 de sel, NaOH à 10% : 10 cc., poudre d'aluminium 0 gr. 10, eau 20 cc.

La réaction étant parfois brutale, on laisse en contact à froid en agitant doucement un quart d'heure, puis on chauffe au bain-marie bouillant pendant une demi-heure ; au bout de ce temps, l'aluminium ayant totalement disparu, le bismuth se présente en masse noirâtre pulvérulente, on laisse refroidir et on filtre sur filtre Iena avec les mêmes précautions indiquées pour les précédents dosages. Après lavage à l'eau distillée chaude et bouillie, on traite par 50 cc. de sulfate ferrique, la dissolution est lente et doit être activée par agitation à froid, il se forme parfois, dans tous ces dosages, aussi bien en employant l'aluminium que d'autres réducteurs, un dépôt blanchâtre dû probablement à la précipitation de sulfate de bismuth, il se dissout en milieu sulfurique concentré ; cette précipitation, du reste faible, peut être évitée en opérant en milieu très acide, elle ne semble pas, du reste, présenter d'inconvénient, si ce n'est que de gêner l'appréciation de la complète solubilité du bismuth dans la liqueur ferrique.

Les résultats obtenus montrent que les meilleurs chiffres sont toutefois entachés d'une erreur par défaut qui est d'environ 2 pour 100 par rapport à la méthode par calcination.

RÉSULTATS

Réduction par la poudre d'aluminium en milieu alcalin

Poids de nitrate de Bi	Alcali (Na) à 10%	Réducteur poudre d'Al	Volume de MnO^4K N/10	Bi%
0 g. 20	5 cc.	0 g. 10	18,5 cc.	64,47%
0 g. 20	20 cc.	0 g. 10	19,1 cc.	66,56%
0 g. 20	15 cc.	0 g. 10	18,9 cc.	65,86%
0 g. 20	10 cc.	0 g. 10	20,1 cc.	70, 048%

4° Réduction par le zinc en milieu acide.

N'obtenant pas de résultats suffisamment précis après la réduction du sel de bismuth en milieu alcalin, nous avons pensé à examiner la réaction en milieu acide.

En premier lieu, nous avons étudié l'action précisément d'un métal déjà étudié en liqueur alcaline, à savoir le zinc.

L'opération a été réalisée en présence d'acide chlorhydrique dilué, à froid, elle est terminée au bout de 15 minutes.

Nous indiquons, dans le tableau ci-dessous, la marche des essais réalisés. Comme nous le voyons, cette méthode nous a donné des résultats meilleurs que les précédents, l'erreur relative comparée au chiffre donné par calcination est d'environ 1 pour cent.

RÉSULTATS

Réduction par le zinc en milieu acide

Poids de s/nitrate de Bi	HCl au 1/3	Réducteur (Zn)	Volume de MnO^4K N/10	Bi%
0 g. 20	10 cc.	1 gr.	19,8 cc.	69,003%
0 g. 20	20 cc.	2 g.	20 cc.	69,7%
0 g. 20	30 cc.	1 gr.	20,1 cc.	70,05%
0 g. 20	30 cc.	2 gr.	20,3 cc.	70,745%

5° Réduction par l'hypophosphite en milieu légèrement acide.

Nous avons vu que l'on a déjà utilisé l'acide hypophosphoreux comme agent réducteur pour précipiter le bismuth, nous avons songé à étudier son emploi pour notre méthode.

L'acide nitrique pouvant gêner et ralentir la réduction, nous avons tout d'abord chassé cet acide préalablement par chauffage de la prise d'échantillon avec de l'acide sulfurique, le résidu privé d'acide nitrique a été repris par de l'eau acide, puis la liqueur neutralisée par de la soude diluée jusqu'à commencement de précipitation est réacidifiée très légèrement par de l'acide chlorhydrique dilué au 1/3, on ajoute alors une solution d'hypophosphite de sodium à 10% et on porte au bain-marie jusqu'à obtention d'un liquide surnageant limpide, on vérifie que l'addition de solution d'hypophosphite ne trouble

plus la liqueur, sinon on réajoute du réactif et on continue à chauffer. Nous avons également vérifié l'élimination du bismuth dans le filtrat par la réaction à l'iodobismuthate de quinine.

Par la suite, nous avons constaté qu'il n'était pas nécessaire de chasser préalablement l'acide nitrique ; la réaction peut être effectuée directement sur le sel dissous en milieu légèrement chlorhydrique, mais il faut naturellement employer beaucoup plus de réactif et chauffer plus longtemps.

Les résultats sont également meilleurs que ceux fournis par les autres méthodes et comparables à ceux obtenus en employant le zinc en milieu acide, l'erreur par rapport au chiffre obtenu par calcination est d'environ 1 pour 100.

RÉSULTATS

RÉDUCTION PAR L'HYPOPHOSPHITE DE Na EN MILIEU LÉGÈREMENT ACIDE

Poids de s/nitrate de Bi	HCl dilué au 1/3	Réducteur hypophosphit de Na à 10%	Volume de MnO^4K N/10	Bi%
o gr. 20	très peu p. dissoudre	10 cc.	18,9 cc.	65,86%
0 gr. 20	»	15 cc.	19,2 cc.	66,91%
0 gr. 20	»	25 cc.	19, 6 cc.	68,30%
0 gr. 20	»	35 cc.	19,9 cc.	69,35%
0 gr. 20	»	45 cc.	20,3 cc.	70,745%
0 gr. 20	»	50 cc, 60 cc. etc.	20,3 cc.	même quantité

CHAPITRE III

ETUDE DU DOSAGE DU BISMUTH DANS LE CARBONATE DE BISMUTH

Nous nous contentons de résumer les observations recueillies, nous avons suivi la même marche au cours de nos essais.

La calcination nous a donné comme chiffres :

— en Bi^2O^3 pour 100 : 90,2
— d'où Bi pour 100 : 80,9

1° Réduction par le formol en milieu alcalin.

La réduction est plus aisée qu'avec le sous-nitrate et nous n'avons pas trouvé d'inconvénient comme celui de coloration de la liqueur surnageante. L'opération est conduite de la même façon, nous nous contentons de donner le tableau des résultats.

Les chiffres obtenus sont bien meilleurs que ceux donnés par le sous-nitrate de bismuth, l'erreur est inférieure à 1% environ 0,9%, par rapport au chiffre donné par la calcination.

RÉSULTATS

Réduction par le formol en milieu alcalin

Poids de Carbonate de Bi	Alcali Na à 10%	Réducteur (formol)	Eau	Volume de MnO^4K N/10	Bi%
0 g. 20	2 cc.	2 cc.	20 cc.	22,7 cc.	79,10%
0 g. 20	3 cc.	3 cc.	20 cc.	22.8 cc.	79,45%
0 g. 20	5 cc.	5 cc.	20 cc.	23 cc.	80,15%

2° Réduction par le zinc en milieu alcalin.

Cette méthode a été conduite parallèlement à celle réalisée sur le sous-nitrate, elle ne donne pas de bons résultats également dans ce cas, l'erreur est environ de 2,5%.

RÉSULTATS

Poids de Carbonate de Bi	Alcali Na à 10%	Réducteur (Zn)	Volume de MnO^4K N/10	Bi%
0 g. 20	10 cc.	1 gr.	21 cc.	73,18%
0 g. 20	15 cc.	1 gr.	20,8 cc.	72,488%
0 g. 20	15 cc.	2 gr.	22,5 cc.	78,4%
0 g. 20	10 cc.	2 gr.	22,8 cc.	78,96%

3° Réduction par l'aluminium en milieu alcalin.

Même marche qu'avec le sous-nitrate, la réduction est plus aisée, il suffit de laisser en contact à froid un quart d'heure à vingt minutes et de chauffer au bain-marie quinze à vingt minutes.

Le résultat est meilleur que dans le cas du sous-nitrate, l'erreur par rapport au chiffre obtenu par calcination n'est plus que de 1,3% (au lieu de 2).

RÉSULTATS

Poids de Carbonate de Bi	Alcali Na à 10%	Réducteur Poudre d'Aluminium	Volume de MnO^4K N/10	Bi%
0 g. 20	15 cc.	p g. 10	22,7 cc.	79,1 cc.
0 g. 20	20 cc.	0 g. 10	21,9 cc.	76,3 cc.
0 g. 20	10 cc.	0 g. 10	22,9 cc.	79,8 cc.

Nous avons essayé de voir comme dans le cas du sous-nitrate, si l'addition de tartrate, avant la réduction, permettant de dissoudre le bismuth sous forme d'émétique, ne conduirait pas à de meilleurs résultats. A cet effet, le carbonate pesé (0 g. 20), est dissous dans un léger excès de solution chlorhydrique, on

porte à l'ébullition pour chasser complètement le gaz carbonique, puis on neutralise par addition de soude diluée et on alcalinise franchement par 10 cc. de soude à 10%, on ajoute une solution de tartrate sodico potassique au 1/5 jusqu'à dissolution complète du précipité obtenu en milieu alcalin ; on ajoute alors 0 g. 10 de poudre d'aluminium et l'opération est continuée comme précédemment.

Les résultats constants obtenus sont assez bons, l'erreur (environ 0,9%) est inférieure à celle des résultats obtenus sans l'emploi de tartrate.

RÉSULTATS

Poids de Carbonate de Bi	Solution de Soude à 10%	Réducteur Tartrate de K et de Na au 1/5	Poudre d'aluminium	Volume de MnO^4K N/10	Bi%
0 g. 20	10 cc.	q.s.p. dissoudre	0 g. 10	23 cc.	80,15

Erreur = 0,9%.

4° Réduction par le zinc en milieu acide.

Même mode opératoire qu'avec le sous-nitrate.

Le résultat obtenu diffère de 0,9 pour 100 du chiffre obtenu par calcination.

RÉSULTATS

Poids de Carbonate de Bi	HCl au 1/3	Réducteur (Zn)	Volume de MnO^4K N/10	Bi%
0 g. 20	10 cc.	1 gr.	21,9 cc.	76,32%
0 g. 20	20 cc.	2 gr.	22,9 cc.	79, 8%
0 g. 20	30 cc.	2 gr.	23 cc.	80,15%

5° Réduction par l'hypophosphite de sodium en milieu légèrement acide.

Comme il fallait s'y attendre, la réduction du carbonate de bismuth se fait d'une façon beaucoup plus aisée, le sel pesé est dissous en milieu légèrement chlorhydrique, on ajoute la solution d'hypophosphite à 10% et on chauffe au bain-marie en ajoutant de temps en temps du réactif jusqu'à complète précipitation.

Nous donnons ci-dessous nos résultats. Nous avons trouvé des chiffres très constants et dont la différence avec celui obtenu par calcination est d'environ 0,5 pour 100, chiffre qui nous semble très acceptable, étant obtenu par une méthode volumétrique.

Cette méthode à l'hypophosphite nous ayant déjà donné d'assez bons résultats sur le sous-nitrate, nous semble d'un emploi intéressant.

RÉSULTATS

Poids de Carbonate de Bi	HCl dilué au 1/3	Réducteur Hypophosphite de Na à 10%	Volume de MnO^4K N/10	Bi%
0 g. 20	q.s.p. dissoudre	10 cc.	21,73 cc.	75,6%
0 g. 20	»	20 cc.	22,4 cc.	78,06%
0 g. 20	»	25 cc.	22,9 cc.	79,8%
0 g. 20	»	35 cc.	23 cc.	80,15%
0 g. 20	»	45 cc.	23,1 cc.	80,5 %

CHAPITRE IV

ETUDE DU DOSAGE DU BISMUTH DANS LE SOUS-GALLATE

Ayant été très limité par le temps et ne disposant que d'un matériel réduit, nous n'avons pu, comme nous en avions l'intention, expérimenter la méthode sur d'autres sels de bismuth, nous nous sommes contentés de faire quelques essais sur le sous-gallate de bismuth en utilisant les trois méthodes : à l'aluminium, au zinc et à l'hypophosphite en milieu acide, qui nous avaient donné les meilleurs résultats dans les essais précédents.

Le sous-gallate expérimenté calciné selon la méthode du Codex, donne les chiffres suivants :

Bi^2O^3 % 52,36
Bi. 46,97

Nous donnons dans un tableau les résultats obtenus.

Nous remarquons que les chiffres sont assez bons.

Avec l'aluminium, la différence avec le chiffre donné par la calcination est de 0,6 %.

— avec le zinc. . . . . 0,1 %
— avec l'hypophosphite. . . . . 0,8 %

RÉSULTATS

Poids de Sous-Gallate de Bi	Hcl dilué au 1/3	Réducteur Hypophosphite de Na à 10 %	Volume de MnO^4K N/10	Bi %
0 g. 20	q.s.p. dissoudre	40 cc.	13,6 cc.	47,396

Poids de Sous-Gallate de Bi	HCl au 1/3	Réducteur Zn en poudre	Volume de MnO^4K N/10	Bi%
0 g. 20	30 cc.	2 g.	13,5 cc.	47,047

Poids de Sous-Gallate de Bi	Solution de soude à 10%	Réducteur Aluminium en poudre	Volume de MnO^4K N/10	Bi%
0 g. 20	10 cc.	0 g. 10	13,4 cc.	46,699

CONCLUSIONS

Nous avons étudié le procédé de dosage volumétrique du bismuth après réduction, dissolution dans un excès de sulfate ferrique et titrage par manganimétrie du sulfate ferreux formé.

Nous avons examiné l'influence de l'agent réducteur et étudié avec soin les méthodes différentes basées sur l'emploi des réactifs suivants :

a) Formol en milieu alcalin.

b) Zinc en milieu alcalin.

c) Aluminium en milieu alcalin.

d) Zinc en milieu acide.

e) Hypophosphite de sodium en milieu légèrement acide.

Nous avons appliqué ces différents réducteurs à trois sels : le sous-nitrate de bismuth, le carbonate et le sous-gallate.

La réduction du sous-nitrate, comme cela est connu, est la plus lente, nous avons comparé les chiffres obtenus avec ceux donnés par la méthode gravimétrique officielle, c'est-à-dire par calcination.

Dans le cas du sous-nitrate de bismuth, la réduction par le zinc en milieu acide et par l'hypophosphite donne les meilleurs résultats, avec une erreur d'environ 1%, l'addition de tartrate

avant la réduction, permettant la solubilisation du bismuth sous forme d'émétique, nous a donné des chiffres meilleurs avec l'emploi du formol et du zinc en milieu alcalin.

Les essais pratiqués sur le carbonate nous ont donné des chiffres meilleurs d'une façon générale, par suite d'une réduction plus aisée, l'erreur est le plus souvent inférieure à 1% (0,9 pour 100), sauf dans le cas de l'emploi du zinc en milieu alcalin qui nous semble peu intéressante ; par contre, l'hypophosphite qui donne déjà de bons résultats avec le sous-nitrate, nous a donné des chiffres très voisins de ceux fournis par calcination et voisins à 0,5% près.

Nous avons constaté que l'emploi de tartrate peut également être avantageux et en particulier avec l'aluminium nous avons obtenu des chiffres meilleurs en dissolvant préalablement le bismuth sous forme d'émétique, en particulier le zinc en milieu alcalin, qui nous a donné de mauvais résultats directement, nous a fourni des chiffres bien meilleurs avec l'emploi de tartrate.

Nous avons fait très peu d'essais sur le sous-gallate de bismuth. Cependant, nous avons constaté que la réduction de ce sel où le bismuth est uni à un composé organique, est beaucoup plus aisée, comme, du reste, nous l'avons souligné dans les essais précédents au cours de la transformation préalable du bismuth en émétique par addition de tartrate. Les chiffres obtenus soit par l'emploi de l'aluminium ou du zinc en milieu acide ou de l'hypophosphite sont tous voisins du chiffre obtenu par calcination à moins de 1 pour 100 (0,1%, dans le cas du zinc).

Nous aurions voulu expérimenter ces différents modes de réduction et le dosage du bismuth réduit sur d'autres composés, le temps nous a manqué pour mettre ce projet à exécution, mais nous pensons, néanmoins, que ce modeste travail pourra être de quelque utilité par les faits que nous avons voulu dégager de cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. Thurach : *J. Ph. ch.* (2), 14 (1877), 315.
(2) H. Rose : Pogg., 9e (1853), 104 et 110 (1860), 136.
(3) H. Rose : Pogg., 110 (1860), 425.
(4) J. Loive : *J. Ph. ch.*, 74 (1858), 344.
(5) P. Jannasch et E. Rose : Ber., 27 (1904), 2227.
(6) A. Staehler et W. Scharfenberg : Ber., 38 (1905), 3862 ; L. Moser : *Zeit. anal. ch.*, 45 (1906), 19.
(7) H. Salkowski : *J. Ph. ch.*, 104 (1868), 172 ; Ber., 38 (1905), 3943.
(8) J. Loïve : *J. Ph. ch.*, 67 (1856), 464.
(9) L. Vanino et F. Treabert : Ber., 31 (1898), (1903).
(10) W. Muthmann et F. Mawron : *Z. anorg. ch.*, 13 (1897), 209.
(11) L. Rupp et G. Hamann : *Z. anal. ch.*, t. 87 (1932), 32, *J. Ph. ch.* (8), t. 16 (1932), p. 74.
(12) C. Mahr : *Z. anorg. chi.*, t. 208, (1932), p. 313-316.
(13) E. Rupp et G. Schaumann : *Zeit. anorg. ch.*, 32 (1902), p. 362.
(14) J. Loïve : *J. Ph. ch.*, 67 (185), p. 464 ; M.-P. Muir : *J. ch. Soc.*, 24, (1867), p. 465.
(15) Buisson et Ferray : Mon. Quesn. (3), 3 (1873), p. 900.
E. Rupp et Krauss : *Arch. de Pharm.*, 241 (1903), p.435.
(16) L. Moser : *Zeit. anal. ch.*,, 46 (1907), p. 223.
(17) M.-P. Muir : *J. Ch. Soc.*, 33 (1878), p. 70 ; M.-P. Muir et C.-E. Robbs : *J. Ch. Soc.*, 41 (1882), p. 1.
(18) A. von Reis : Ber., 14 (1881), p. 1175.
(19) R. Ehrenfeld : *Zeit. anal. ch.*, 46 (1907), p. 710.
(20) M. Kuhara : *Ch. N.*, 41 (1880), p. 153 ; L. Moser : *Zeit. anal. ch.*, 46 (1907), p. 223.
(21) O. Spindler : *Schweiz. Wochenschr. Pharm.*, 36 (1898), p. 326.
(22) H.-S. Riederer : *J. anal. ch. Soc.*, 25 (1903), p. 907.
(23) J. Hanus : *Zeit. anorg. ch.*, 17 (1898), p. 111.
(24) C. Reichard : *Zeit. anal. ch.*, 38 (1899), p. 100.
(25) M. Rupp : *Zeit. anal. ch.*, 42 (1903), p. 732.
(26) Malaprade : *Bull. Soc. ch.*, 5e série, (1938) p. 1279.
(27) J. Straub et E. Mihalovitz : *Ph. Zeit.*, 74, 1933, p. 685.
(28) Winkler : *Zeit. angen., ch.*, 28, (1915) p. 496.
(29) G. Denigès : *Bull. Soc. Ph. Bordeaux*, t. 57, 1919, p. 1.
(30) A. Girard et E. Fourneau : *C.R.*, t. 181 (1925), p. 610 ; *Bull. Soc. Ch.* (4), t. 37, (1925) p. 1669.
(31) R. Sazerac et L. Pouzergues : *Soc. Biol.*, t. 109 (1932), p. 79.
(32) J.-G. Carrero : *Farm. moderna*, t. 46 (1935), p. 134 ; *C.T.*, t. 35 (1936), p. 44.
(33) T. Kubina et Plichta : *Z. anal. ch.*, t. 72 (1927), p. 11 ; *Bull. Soc. chim.* (4), t. 44 (1928), p. 172.
(34) Kubina et J. Plichta : *Zeit. analyt. ch.*, 72, p. 201.
(35) Mahler : *Thèse de Doct. en Pharmacie*, Strasbourg (1938), p. 23.

P. Lebeau et G. Courtois : *Traité de Pharmacie Chimique*, tome 1 (1938).

G. Denigès : *Précis de chimie analytique* (1931).

L.-L. de Koninck : *Chimie analytique qualitative et quantitative.*

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 7

CHAPITRE Ier

Méthodes principales de dosage du Bismuth par gravimétrie et volumétrie 9

CHAPITRE II

Essais personnels effectués sur le dosage du Bismuth par volumétrie dans le sous-nitrate de Bismuth lourd 38

CHAPITRE III

Etude du dosage du Bismuth dans le Carbonate de Bismuth 31

CHAPITRE IV

Etude du dosage du Bismuth dans le Sous-Gallate. 35

CONCLUSIONS 36

BIBLIOGRAPHIE 38

Vu, Clermont-Ferrand, le 17 Mars 1941.

Le Président du Jury,

P. CORDIER.

Vu et approuvé :

Clermont-Ferrand, le 14 Mai 1941.

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,

A. SARTORY.

Vu et permis d'imprimer :

Clermont-Ferrand, le 17 Mai 1941.

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,

Pour le Recteur :
Le Vice-Président du Conseil de l'Université :

A. DANJON.